

REMARKS/ARGUMENTS

Claims 1-10, 27, 28 and 52-54 are active in this application, claims 11-26 and 29-51 having been withdrawn by the Examiner.

Applicants' representative would like to thank Examiner Tran for the courteous and helpful discussion of the issues in the present application on February 22, 2007. The following remarks summarize and further expand on the content of that discussion.

The present invention relates to a surface having ultraphobic properties (i.e. having a contact angle of 150° or greater. In general there are two ways in which to approach the preparation of ultraphobic surfaces. First, one can alter the chemistry of the surface, typically by using a coating of a substance providing the ultraphobic property. Second, one can alter the topography of the surface such that, relatively independently of the material, one can provide ultraphobicity. The present invention relates to the second of these alternatives. In particular, the ultraphobic surface of the present invention comprises a surface topography in which the value of the integral of a function S

$$S(\log f) = a(f) \cong f \quad (1),$$

which gives a relationship between the spatial frequencies  $f$  of the individual Fourier components and their amplitudes  $a(f)$ , is at least 0.5 between the integration limits

$\log(f_1/\Phi m^{-1}) = -3$  and  $\log(f_2/\Phi m^{-1}) = 3$ , wherein the surface comprises a hydrophobic or oleophobic material, or is coated with a hydrophobic or oleophobic material. Most notably, the present inventors have found that by controlling the topography of the surface to meet the above requirements, one obtains an ultraphobic surface.

The claims stand rejected under 35 U.S.C. 102(b) over either of Clark or Takahashi. However, neither of these references discloses or suggests controlling the topography of the surface in order to provide an ultraphobic surface. Clark discloses use of a variety of functionalized films to give ultraphobic properties to the substrate. Takahashi also discloses

using a coating composition to give their substrate an ultraphobic surface. This is not the present invention. The present invention requires the control of the topography of the surface of the substrate to meet the restrictions of the present claims, in order to provide the ultraphobic properties. This is nowhere disclosed or suggested by Clark or Takahashi.

In fact, Applicants have previously provided a Declaration under Rule 1.132 which shows that using the information specifically recited within Clark, the surfaces therein cannot meet the present invention requirements. The prior Rule 1.132 Declarations show that surfaces described in the prior art, which have contact angles in excess of 150° and provide roll off of water droplets at the “slightest inclination of the substrate” (i.e., Clark at column 6, lines 52-53) do not *necessarily* possess the claimed surface topography. The Declaration shows that although a surface may have ultraphobic properties, it does not necessarily or inherently have the claimed surface topography (i.e., Examples 1, 7, 8, and 10 of Clark). The data of Examples 1, 7, 8 and 10 of the Clark reference (U.S. Patent 5,674,592) were used to calculate the topography of surfaces consisting of nanostructure elements according to Clark as embodied in the S integral value as used in the present invention. In particular, the data used were the height of the nanostructure elements, the tip diameter of the nanostructure elements and the areal number densities of the nanostructure elements. These were the **same data used in calculating the value of the S integral in the examples of the present application**. The calculations were performed with 262,144 points per calculation. This number of points per calculation is more than adequate to model the topography accurately.

The resulting height profiles were processed in exactly the same manner as described in the present application at page 14, lines 23-27; page 25, lines 1-22 and page 29, lines 6-19, and as described in Dr. Reihs’ first Declaration. No manipulation of the data was required or performed in order to calculate the S integral value. The calculations were performed in exactly the same manner as the examples in the present application using exactly the same

type of data. The methods used to calculate height profiles using the data discussed above are well known to those of skill in the art and are discussed in detail in the references described in the specification (copies of the Magonov et al, Ruppe et al and Recknagel et al references cited in the specification and incorporated therein by reference were previously provided along with the Appeal Brief filed earlier in the application). From these data (height, tip diameter and areal density of nanostructure elements on the surface) one of ordinary skill readily obtains the height profiles that are used in the present invention for determining the S integral value of the surface.

The number  $m=n=512$  points in both x and y directions was used, since it matches the number of points in the x and y directions of the height profiles in the examples of the present application (see, for example, page 28, line 1 to page 29, line 4). Accordingly this choice of the number of points in each of the x and y directions was chosen to make the results calculated in the examples of the present application and those calculated based upon the data in Clark be directly comparable.

In particular, as discussed during the interview of February 22, 2007, one starts at a point (such as the peak height) and proceeds to generate points in the x and y directions along the surface. For each increment of movement from the starting point, one uses the tip diameter and areal density information to determine what the surface height is. From this set of data (262,144 points total =  $512 \times 512$ ), Dr. Reihs was able to show that the surfaces of Clark fall far short of the requirement of the present claims, with the value of the integral being from 0.017 to 0.134 (far below the required at least 0.5 of the present invention), using the specific information provided in the Examples of Clark.

The Examiner comments that the calculations relating to Clark's topography provided in the Reihs' Declarations are performed on Clark's uncoated substrates, rather than the coated ones. To address this issue, the Reihs' Declarations also note that in the Clark patent,

the hydrophobic substance  $C_8F_{17}(CH_2)_{11}SH$  on smooth gold consists of a contact angle of  $\Theta_a = 125^\circ$  (advancing contact angle  $\Theta_a$ ) and  $\Theta_r = 105^\circ$  (receding contact angle  $\Theta_r$ ) (see Table 2, example 3 of Clark) Since the contact angle hysteresis  $\Delta\Theta = \Theta_a - \Theta_r = 20^\circ$  is small, one can approximate the apparent contact angle  $\Theta$  (or equilibrium contact angle) according to the well known equation  $\Delta\Theta \sin\Theta \approx \cos\Theta_r - \cos\Theta_a$  (see e.g. J. Kijlstra et al, Colloids and Surfaces 206, 521 (2002)) yielding  $\Theta = 116^\circ$ . The model used in the Declaration thus implies an apparent contact angle of a smooth gold coated surface of  $\Theta = 115^\circ$  as seen from example 6 in the specification. Thus the model used in the Declaration corresponds to a hydrophobic coating equivalent to the compound used in the Clark patent.

Accordingly, since Clark does not disclose or suggest controlling the topography to meet the requirements of the present invention, Clark cannot anticipate the present invention.

Takahashi likewise does not disclose controlling their topography to meet the present invention requirements. In fact, there is no topographical information provided by Takahashi at all. Even if the Examiner were to take the position that Takahashi must meet the present requirements since their contact angles are greater than  $150^\circ$ , this position is rebutted by the attached article by Tsujii et al. While the article is in German, the Examiner's attention is directed to Figure 4 (Abb. 4) on page 1044, which shows the production of surfaces ranging from contact angles less than  $30^\circ$  to over  $150^\circ$ , using different hydrophobic coatings on the same surface. Thus the ability to achieve high contact angles with a particular coating discloses nothing regarding the topography of the surface, but rather only discloses the chemical properties of the coating itself. By contrast, in the present invention, the Applicants are obtaining the hydrophobic properties by virtue of controlling the topography of the substrate, not by the use of a particular coating. That is why the present claims do not require a particular coating, but may use any hydrophobic or oleophobic coating or the substrate can be made of a hydrophobic or oleophobic material itself. What is important is the topography

generated on the surface of that substrate, such that the resulting surface meets the requirements of the present claims. In that case, the surface will be ultraphobic.

Since neither of Clark or Takahashi disclose such controlling of the surface, and in fact Clark even shows that their surface does not have the required topography based upon the specific data within the Examples of Clark, these references cannot anticipate the present invention and the rejections should be withdrawn.

Claim 7 stands rejected under 35 U.S.C. 103 over Clark in view of Baumann. Claims 6 and 7 stand rejected under 35 U.S.C. 103 over Takahashi in view of Baumann. Claim 54 stands rejected under 35 U.S.C. 103 over Clark in view of Goetz or over Takahashi in view of Goetz. Since none of the cited references teach or suggest the controlling of the topography of the surface to obtain an ultraphobic surface, these combinations of references cannot render the cited claims obvious. Clark and Takahashi have been discussed above. Neither of these references disclose or suggest the controlling of the substrate topography to provide ultraphobic properties as required by the present invention. Additionally, Baumann and Goetz say nothing with respect to surface topography of the substrate, but rather just are used for their teachings of particular substrate materials. Without a recognition of the need to provide the desired topography, the combination of references cannot suggest the present invention, since that is exactly what the present invention requires. As such, these rejections should be withdrawn.

The claims stand rejected under 35 U.S.C. 112, first paragraph. The Examiner states that the specification “does not reasonably provide enablement for *any and every* surface having the claimed properties” (emphasis added). However, Appellants respectfully submit that the Examiner has applied an incorrect legal standard. In *Engel Industries, Inc. v. Lockformer Co.*, the Federal Circuit noted “The enablement requirement is met if the description enables any mode of making and using the claimed invention.” (emphasis

added).<sup>1</sup> While it is true that enablement requires that there be no undue experimentation required, it is well established that the invention can be enabled “even though some experimentation is necessary; the amount of experimentation, however, must not be unduly extensive.”<sup>2</sup> M.P.E.P. § 2164.01(b) states that “as long as the specification discloses **at least one method** for making and use the claimed invention that bears a reasonable correlation to the entire scope of the claim, then the enablement requirement if 35 U.S.C. § 112 is satisfied” (emphasis added). In *National Recovery Technologies, Inc. v. Magnetic Separation Systems, Inc.*, the Federal Circuit noted that the “scope of enablement in turn, is that which is disclosed in the specification plus the scope of what would be known to one of ordinary skill in the art without undue experimentation.”<sup>3</sup>

The Examiner has **already admitted** that the specification is “enabling for the product made in the examples in the specification”. For that reason alone, Appellants respectfully submit that the claimed invention is sufficiently “enabled” by the specification. Further, Appellants have described significantly more than one method of making and using the claimed invention. The Examples of the specification describe various different methods for preparing a surface having the claimed surface topography (e.g., by etching or deposition of fine particles), and provide examples of various oleophobic and hydrophobic materials. Furthermore, the specification provides a detailed description at pages 28-29, of methods for determining surface topography, complete with reference to various published articles describing those methods that were thus clearly known to those of skill in the art.

Moreover, Appellants respectfully submit that one of ordinary skill in the art would reasonably understand, based on the ample description and examples of the present specification, how to make and use the claimed invention. While the standard requires that

---

<sup>1</sup> *Engel Industries, Inc. v. Lockformer Co.*, 946 F.2d 1528; 20 U.S.P.Q.2d 1300 (Fed. Cir. 1991).

<sup>2</sup> *United States v. Teletronics, Inc.*, 857 F.2d 778, 8 U.S.P.Q.2d 1217 (Fed. Cir. 1988), *cert. denied*, 490 U.S. 1046 (1989).

<sup>3</sup> *National Recovery Technologies, Inc. v. Magnetic Separation Systems, Inc.*, 166 F.3d 1190, 49 U.S.P.Q.2d 1671 (Fed. Cir. 1999).

one of ordinary skill must be able to practice the invention without undue experimentation, as noted above, this *does not require that each and every embodiment must be explicitly described in the application*. Further, this standard *does not require that no experimentation be needed* to practice the full scope of the invention.

Given the disclosure in the present application of methods for making the present ultraphobic surfaces having the required surface topography, the disclosure of a variety of materials for preparing such surfaces, and the method by which to determine whether the formed surfaces have the required topography, one of ordinary skill in the art would be readily able to practice the invention without requiring undue experimentation. Accordingly, Appellants respectfully submit that the claimed invention is enabled, based upon the description in the specification, combined with the knowledge of one of ordinary skill in the art, and lastly, as admitted by the Examiner in the statement that Appellants have enabled the examples described in the application.

As such, the rejection under 35 U.S.C. 112, first paragraph should be withdrawn.

Applicants submit that the application is in condition for allowance and early notification of such action is earnestly solicited.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon



J. Derek Mason  
Attorney of Record  
Registration No. 35,270

Customer Number  
**22850**

Tel: (703) 413-3000  
Fax: (703) 413 -2220  
(OSMMN 06/04)

der kationischen Seite des hochpolarisierbaren protonierten Cyclopropans vergrößert, indem die Stelle mit der maximalen positiven Ladung zur Carboxylatgruppe hin orientiert wird. Jedes Substrat wird allerdings wegen der Strukturunterschiede ein wenig anders gebunden. Dadurch kann der Antikörper die bereits in den verzerrten Strukturen angelegte Selektivität der Reaktion erhöhen. So wird **3b''** derart gebunden, daß die Wasseranlagerung an C1 oder C2 nicht begünstigt ist, so daß der günstigste zur Verfügung stehende Reaktionsweg die Deprotonierung zum Bicyclus **5** ist. Für **3a''** ist diese Möglichkeit dagegen ungünstig, weil sich C1 und nicht C6 in der Nähe der Carboxylatgruppe befindet. Wahrscheinlich spielt die Carboxylatgruppe des Aspartatrestes eine Rolle bei der Deprotonierung, entweder als direkter Protonenacceptor oder als allgemeine Base. **3e''** reagiert bevorzugt zum Cyclohexanol **6**; infolge der Art der Bindung durch den Antikörper werden alle anderen möglichen Reaktionswege zurückgedrängt.

Die Substituenten verursachen also entscheidende Störungen in der Struktur der protonierten Cyclopropane und damit eine Neigung, auf unterschiedlichen Wegen weiterzureagieren. Antikörper, die diese verzerrten Kationen binden und stabilisieren, können so vermutlich diese inhärenten Strukturunterschiede erhöhen, so daß höhere Selektivitäten resultieren.

Eingegangen am 9. Oktober 1996 [Z9638]

**Stichworte:** Cyclopropane · Katalytische Antikörper · Kationen · Molecular Modeling · Nichtklassische Strukturen

- [1] L. I. Mulheim, P. I. Ramm, *Chem. Soc. Rev.* 1972, 259, 259; I. Schroepler, *Annu. Rev. Biochem.* 1982, 51, 555.
- [2] W. S. Johnson, *Acc. Chem. Res.* 1968, 1, 1; *Bioorg. Chem.* 1976, 5, 51; E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 152.
- [3] T. Li, K. D. Janda, R. A. Lerner, *Nature* 1996, 379, 326.
- [4] T. Li, K. D. Janda, J. A. Ashley, R. A. Lerner, *Science* 1994, 264, 1289.
- [5] T. Li, K. D. Janda, S. Hilton, R. A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2367.
- [6] A. Rauk, T. S. Sorensen, C. Maerker, J. W. D. M. Carneiro, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3761.
- [7] J. O. Magrans, A. R. Ortiz, M. A. Molins, P. H. P. Lebouille, J. Sánchez-Quesada, P. Prados, M. Pons, F. Gago, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1712.
- [8] K. D. Janda, C. G. Shevlin, R. A. Lerner, *Science* 1993, 259, 490.
- [9] P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Science* 1995, 269, 1835.
- [10] M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* 1973, 6, 53.
- [11] C. C. Lee, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1970, 7, 129.
- [12] C. J. Collins, *Chem. Rev.* 1969, 69, 543.
- [13] P. von R. Schleyer, C. Maerker, *Pure Appl. Chem.* 1995, 67, 755.
- [14] W. Koch, B. Liu, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3479.
- [15] W. Koch, P. von R. Schleyer, P. Buzek, B. Liu, *Croat. Chem. Acta* 1992, 65, 655.
- [16] H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum, New York, 1977.
- [17] P. R. Schreiner, D. L. Severance, W. L. Jorgensen, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2663.
- [18] GAUSSIAN 94, Revision B.3: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. I. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [19] H. Dodziuk, *Modern Conformational Analysis*, VCH, New York, 1995.
- [20] D. M. Segal, E. A. Padlan, G. H. Cohen, S. Rudikoff, M. Potter, D. R. Davies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1974, 71, 4298.
- [21] Y. Satow, G. H. Cohen, E. A. Padlan, D. R. Davies, *J. Mol. Biol.* 1986, 190, 593.
- [22] S. I. Pollack, P. G. Schultz, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* 1987, LII, 97. Rechnungen zur Bindung von Phosphorylcholin durch McPC603 wurden mit mehreren Methoden durchgeführt: F. S. Lee, Z.-T. Chu, M. B. Bolger, A. Warshel, *Protein Engineering* 1992, 5, 5215.

- [23] P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9907.
- [24] MM2\* ist in MacroModel, Version 4.5, implementiert; F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Caufield, O. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 440. Die Aminosäurereste im Antikörper sowie die Winkel und Abstände im Substrat wurden soweit einschränkt, daß nur eine Translationsbewegung des Substrates möglich war. Die Aminosäurereste und das Hapten wurden an der Amidbindung gekuppt und die Enden jeweils mit einer Methylgruppe blockiert.

## Superölabstoßende Oberflächen\*\*

Kaoru Tsujii,\* Takamasa Yamamoto, Tomohiro Onda und Satoshi Shibuichi

Im Alltag und in der Industrie sind Oberflächen, die sowohl Wasser als auch Öle abstoßen, von großem Nutzen. Superwasserabstoßende Oberflächen wurden in letzter Zeit entwickelt und intensiv untersucht.<sup>[1-3]</sup> Über superölabstoßende Oberflächen wurde jedoch bisher trotz ihrer großen Bedeutung noch nicht berichtet. Die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit wird durch Erhöhung der Rauheit,<sup>[4]</sup> insbesondere durch Bildung fraktaler Oberflächenstrukturen, verbessert. Wenn der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer glatten festen Oberfläche mehr als 90° beträgt, stößt die Oberfläche die Flüssigkeit vollständig ab, wenn die Oberfläche genügend aufgeraut wird. Die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel  $\theta$  der glatten Oberfläche und dem Kontaktwinkel  $\theta$ , der rauhen Oberfläche genügt bei einer fraktalen rauhen Oberfläche Gleichung (a).<sup>[2,3,5]</sup>

$$\cos \theta_r = (L/l)^{D-2} \cos \theta \quad (a)$$

In Gleichung (a) geben  $(L/l)^{D-2}$  den Oberflächenvergrößerungsfaktor,  $L$  und  $l$  die Ober- und Untergrenze des fraktalen Verhaltens der Oberfläche und  $D$  die fraktale Dimension an. Dieser Gedanke wurde in jüngster Zeit bei superwasserabstoßenden Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von 174° unter Verwenden der fraktalen Oberflächenstrukturen tatsächlich in die Realität umgesetzt.<sup>[2,3]</sup> Wir wandten dieses Konzept nun auf die völlig neuartigen, superölabstoßenden Oberflächen an. Das größte Hindernis bei der Bildung einer superölabstoßenden Oberfläche ist die Herstellung einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von mehr als 90° für Öle. Im folgenden sei die Oberflächenspannung des Feststoffs abgeschätzt, bei der die genannte Bedingung erfüllt werden kann. Der Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche,  $\theta$ , ist durch die Young-Gleichung [Gl. (b)] gegeben. In dieser sind  $\gamma_s$ ,  $\gamma_L$  und  $\gamma_{SL}$  die Oberflächen-

$$\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{SL})/\gamma_L \quad (b)$$

spannungen von Feststoff und Flüssigkeit bzw. die Grenzflächenspannung Feststoff/Flüssigkeit. Bei einem Kontaktwinkel

[\*] Dr. K. Tsujii, T. Yamamoto, S. Shibuichi  
Tokyo Research Center, Kao Corporation  
2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokio 131 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5630-9329  
E-mail: 067288@kastanet.kao.co.jp  
Dr. T. Onda

Recording and Imaging Science Laboratories, Kao Corporation (Japan)

[\*\*] Wir danken Dr. J. Mino, Leiter der Forschung, und A. Ishida, Direktor der Tokyo Research Laboratories (beide Kao Corporation), für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieses Artikels.





Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines anodisch oxidierten Aluminiumblechs mit drei Vergrößerungen.

von  $90^\circ$  muß  $\gamma_s$  gleich  $\gamma_{sl}$  sein. Die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl}$  läßt sich näherungsweise durch Gleichung (c) wiedergeben, wenn die Wechselwirkungskraft zwischen beiden Stoffen von der gleichen Art ist.<sup>[6]</sup>

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s \gamma_L} \quad (c)$$

Durch Kombinieren der Gleichungen (b) und (c) erhält man für die Bedingung  $\theta = 90^\circ$   $\gamma_s = \gamma_L/4$ . Typische Oberflächenspannungen für Öle betragen  $20\text{--}30\text{ mN m}^{-1}$ , und der Wert für  $\gamma_s$  muß in der Größenordnung von einigen  $\text{mN m}^{-1}$  liegen. Eine derart geringe Oberflächenspannung kann vermutlich nur durch Trifluormethylgruppen geliefert werden.<sup>[7]</sup> Unsere Strategie zur Bildung superölabstoßender Oberflächen war demnach, eine Oberfläche ausreichender Rauheit zu erhalten und die raue Oberfläche dann durch Behandeln mit fluorierten Verbindungen mit Trifluormethylgruppen zu bedecken.

Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der anodisch oxidierten rauhen Oberflächen eines Aluminiumblechs. Diese raue Oberfläche wurde nach dem Kastenätzverfahren<sup>[2,3]</sup> analysiert; ihre fraktale Dimension ist 2.16. Diese raue Oberfläche selbst ist für Flüssigkeiten superbenetzbar, kann jedoch durch Eintauchen in eine ethanolsche Lösung fluorierter Monoalkylphosphate ( $n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(=O)(OH)}_2$ ,  $m=7$  und 9; als  $F_{m+1}$ -MAP abgekürzt) in eine superöl- (und auch -wasser-)abstoßende Oberfläche umgewandelt werden. Abbildung 2 zeigt einen Rübsamenöltropfen auf der behandelten anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche. Man sieht eine schöne kugelförmige Gestalt des Öltropfens mit einem sehr großen Kontaktwinkel von  $150^\circ$ . Ein derart großer Kontaktwinkel für einen Öltropfen auf einer festen Oberfläche war bisher nicht bekannt. Ein Öltropfen mit einem so großen Kontaktwinkel rollt schon bei einer leichten Kippung der Oberfläche herum, ohne an der Oberfläche zu haften. In Abbildung 3

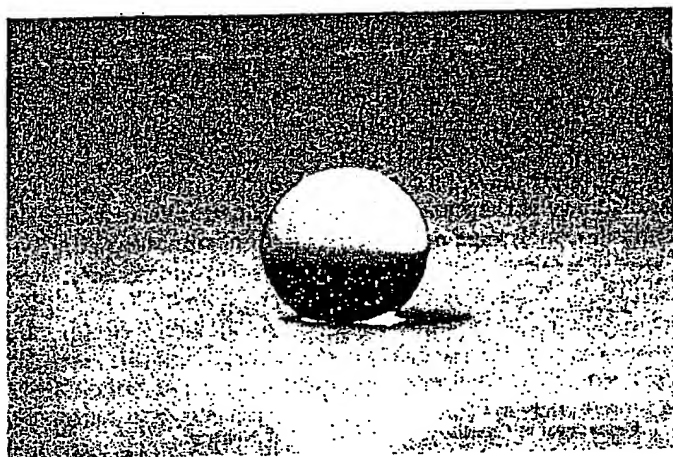


Abb. 2. Ein Rübsamenöltropfen (ca. 1 mm Durchmesser) auf einer superölabstoßenden Oberfläche, die durch Behandeln eines anodisch oxidierten Aluminiumblechs mit einem fluorierten Monoalkylphosphat ( $F_{10}$ -MAP) hergestellt wurde.

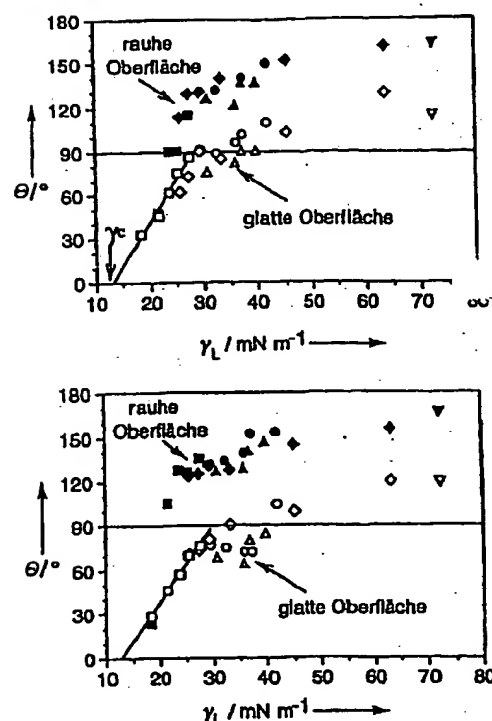


Abb. 3. Auftragung der Kontaktwinkel  $\theta$  mehrerer Ölsorten ( $n/\circ$  Alkane,  $\bullet/\circ$  Alkohole und Polyole,  $\Delta/\circ$  Ester,  $\triangle/\circ$  Arene,  $\nabla/\circ$  Wasser) auf superölabstoßenden (volle Symbole) und glatten (offene Symbole) Aluminiumoberflächen gegen die Oberflächenspannung  $\gamma_L$  der Öle. Sowohl die Oberflächen mit rauher (superölabstoßend) als auch die mit glatter Struktur sind mit  $F_8$ -MAP (oberes Bild)  $F_{10}$ -MAP (unteres Bild) behandelt.

sind die Kontaktwinkel gegen die Oberflächenspannung verschiedenster Ölsorten, die auf die mit  $F_8$ -MAP (Abb. 3a) und  $F_{10}$ -MAP (Abb. 3b) behandelten anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen gegeben wurden, aufgetragen. Ölabstoßende Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von mehr als  $120^\circ$  wurden bei dem Öl mit der Oberflächenspannung  $\approx 23.8\text{ mN m}^{-1}$  (Decan) erhalten. Wie erwartet beobachtet man bei einigen Ölen, daß die Kontaktwinkel der Flüssigkeiten auf der rauhen Oberfläche viel größer als auf der glatten Oberfläche sind. Einige der Flüssigkeiten scheinen jedoch ein seltsames Verhalten zu zeigen, indem die Kontaktwinkel trotz eines Wertes von weniger als  $90^\circ$  auf der glatten Oberfläche auf der rauhen Oberfläche mehr als  $100^\circ$  betragen. Diese Ergebnisse sind allerdings gar nicht so seltsam, da sich die beiden Oberflächen im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung unterscheiden. Die raue Oberfläche ist Aluminiumoxid und die glatte sollte im wesentlichen aus metallischem Aluminium bestehen. Die Struktur der oxidierten- und der metallischen Aluminiumoberflächen muß nach Adsorption der  $F_8$ -MAP- und  $F_{10}$ -MAP-Moleküle unterschiedlich sein und desgleichen die Anordnung der Trifluormethylgruppen, die die äußerste Schicht der Oberfläche bilden.

Ein hydrophobisierendes Mittel ist essentiell, um die superöl-abstoßenden Oberflächen zu erhalten: Andere Behandlungsmittel wie fluorierte Fettsäuren, Fettalkohole und eine Silankuppelungssubstanz [ $n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ] mit einer ähnlichen Zahl von Kohlenstoffatomen wie die fluorierten MAPs ergaben keine brauchbaren Ergebnisse (siehe Abb. 4 für die Silankuppelungssubstanz).

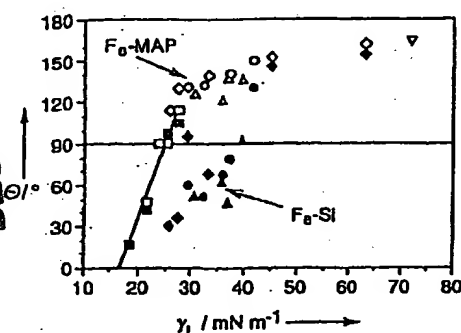


Abb. 4. Wirkung der hydrophobisierenden Silankuppelungssubstanz auf die öl-abstoßenden Eigenschaften der anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche. Die Kontaktwinkel  $\theta$  der mit  $F_8$ -MAP (offene Symbole) und mit der Silankuppelungssubstanz (volle Symbole) behandelten Oberflächen wurden gegen die Oberflächenspannung  $\gamma_L$  der Öle aufgetragen.

lungssubstanz). Diese Befunde zeigen, daß die Fähigkeit zu einer kompakten Anordnung der Trifluormethylgruppen stark von der chemischen Struktur der Oberflächenbehandlungssubstanz abhängt. Zur Bewertung der Packung der Trifluormethylgruppen auf den Oberflächen wurden die kritischen Oberflächenspannungen ( $\gamma_c$ ) nach Abbildung 3 und 4 grob abgeschätzt. Sie betragen für die mit  $F_8$ -MAP und  $F_{10}$ -MAP behandelten glatten Oberflächen 12–13  $\text{mN m}^{-1}$  und für die mit der Silankuppelungssubstanz behandelten rauen Oberflächen 17–18  $\text{mN m}^{-1}$ . Diese Werte liegen zwischen den Werten für  $\gamma_c$  von Teflon (18,5  $\text{mN m}^{-1}$ ) und der Trifluormethylgruppe ( $\sim 6 \text{ mN m}^{-1}$ ). Unsere öl-abstoßenden Oberflächen sind von idealen öl-abstoßenden Oberflächen noch weit entfernt. Das Konzept, superöl-abstoßende Oberflächen durch Kombinieren einer hohen fraktalen Dimension der Metalloberfläche mit einem kompakten Packen der Trifluormethylgruppen auf der Metalloberfläche zu erzeugen, hat sich jedoch schon als richtig erwiesen.

#### Experimentelles

Die rauen Aluminiumoberflächen wurden nach dem Anodenoxidationsverfahren wie folgt hergestellt: Zwei Aluminiumplatten (10 cm  $\times$  5 cm  $\times$  1 mm) wurden mit Chloroform gewaschen und dann als Elektroden im Abstand von 5 cm in 1 N wäßriger Schwefelsäurelösung verwendet (Gleichstrom, 3 h, Stromdichte 10  $\text{mA cm}^{-2}$ ). Die fraktale Dimension der so aufgerauten Aluminiumoxidoberfläche wurde nach einem Kastenzählverfahren bestimmt. Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde in ein Epoxidharz eingebettet und mit einem Mikrotom mit einem Diamantmesser zum Erhalten eines glatten Querschnitts zerschnitten. Der Schnitt wurde mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM; Hitachi, S-4000) mit mehreren Vergrößerungen ( $\times 150$ ,  $\times 1500$ ,  $\times 6000$  und  $\times 30000$ ) betrachtet, und die raue Struktur der Oberfläche wurde aufgezeichnet. Auf die aufgezeichneten Kurven wurde das Kastenzählverfahren angewendet, und so die fraktale Dimension des Querschnitts bestimmt. Die fraktale Dimension der Oberfläche wurde durch Hinzufügen von 1 zur obigen Dimension des Querschnitts bestimmt. Die anodisch oxidierte Aluminiumoberfläche wurde durch Behandeln mit den fluorierten Monosilylphosphaten  $F_8$ -MAP und  $F_{10}$ -MAP hydrophobisiert. Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde mit reinem Wasser gewaschen und eine Woche bei Raumtemperatur in eine ethanolsche Lösung von  $F_8$ -MAP oder  $F_{10}$ -MAP (2,0 Gew.-%) getaucht. Zur Behandlung mit der Silankuppelungssubstanz wurde das oxidierte Aluminiumblech 12 h bei 20 °C in einer Atmosphäre aus trockenem  $N_2$  in die Lösung der Silankuppelungssubstanz (1 mL 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-Perfluordecyltrichlorsilan, 300 g Hexadecan, 30 g Chloroform, 30 g Kohlenstofftetrachlorid) ge-

geben. Das Lösungsmittel wurde vor der Verwendung sorgfältig getrocknet. Das behandelte Blech wurde mit Chloroform gut gewaschen und getrocknet und dann nochmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Messung der Kontaktwinkel (Kontaktwinkelmeßgerät der Firma Kyowa Interface Science, Typ CA-A) wurde ein flüssiger Öltropfen mit 1–3 mm Durchmesser aus 5 cm Höhe sorgfältig auf die feste Oberfläche getropft und dann zur Einstellung des Gleichgewichtskontaktwinkels durch Tippen mit einem Finger auf die Probenunterlage in leichte Schwingung versetzt.

Eingegangen am 14. Oktober 1996 [Z 9655]

**Stichworte:** Aluminiumoxid · Benetzung · Fraktale · Kontaktwinkel · Oberflächenchemie

- [1] N. Watanabe, Y. Tei, *Kagaku* 1991, 46, 477–481.
- [2] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* 1996, 12, 2125–2127.
- [3] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19 512–19 517.
- [4] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1990, S. 387–389.
- [5] R. D. Hazlett, *J. Colloid Interface Sci.* 1990, 137, 527–533.
- [6] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1991, S. 144–145.
- [7] Lit. [4], S. 400.

#### Supramolekulare Isomerie in Koordinationspolymeren: konformative Beweglichkeit von Liganden in $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(1,2\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{ethan}_{1,5})_n]$ \*\*

Tracy L. Hennigar, Donald C. MacQuarrie, Pierre Losier, Robin D. Rogers und Michael J. Zaworotko\*

Der Aufbau von Koordinationspolymeren kann mit hinreichender Genauigkeit vorhergesagt werden, wenn man von der einfachen Überlegung ausgeht, daß die Koordinationsgeometrie der Metallzentren über starre Brückenliganden (Spacer) in jede Raumrichtung fortgeführt werden kann. Es überrascht daher nicht, daß bereits viele ein-,<sup>[1]</sup> zwei-<sup>[2]</sup> und dreidimensionale,<sup>[3]</sup> unendlich ausgedehnte Netzwerke mit einfachen Spacern wie 4,4'-Dipyridin 1 hergestellt werden konnten. Bisher wurde jedoch noch nicht über Isomerie und ihre Manifestation in den Strukturen und den makroskopischen Eigenschaften derartiger Molekülverbände berichtet. Spacer, die konformativ beweglich sind und daher supramolekulare Isomere bilden könnten – im Koordinationspolymer könnten sie in Form unterschiedlicher Konformere vorliegen<sup>[4]</sup> – wurden bisher kaum untersucht.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über den drastischen Einfluß auf die Netzwerk-morphologie, den die konformative Beweglichkeit eines Liganden auf ein Koordinationspolymer haben kann. 1,2-Bis-(4-pyridyl)ethan 2 kann die *gauche*- (angular) oder die *anti*-Konformation (linear<sup>[1]</sup>) einnehmen, und von  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(2)_{1,5}]_n$  3 können mindestens drei deutlich unterschiedliche supramolekulare Isomere vorliegen, von denen zwei unseres Wissens für Koordinationspolymere neuartige Struktur-motive aufweisen.<sup>[6]</sup>

[\*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko, T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, Dr. P. Losier  
Department of Chemistry, Saint Mary's University  
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)  
Telefax: Int. +902/496 8106  
E-mail: mike.zaworotko@stmarys.ca

Prof. R. D. Rogers  
Department of Chemistry, The University of Alabama

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) und von der Environmental Science and Technology Alliance of Canada unterstützt. Wir danken Prof. Simon G. Bott für hilfreiche Diskussionen über den Begriff supramolekulare Isomerie.